

⑬ BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift

⑪ DE 29 34 541 A 1

⑮ Int. Cl. 3:

C 09 K 11/06

H 01 L 31/12

G 09 F 9/00

G 09 F 13/00

G 08 G 1/09

⑳ Aktenzeichen:

P 29 34 541.3-33

㉑ Anmeldetag:

27. 8. 79

㉒ Offenlegungstag:

16. 4. 81

DE 29 34 541 A 1

㉓ Anmelder:

Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

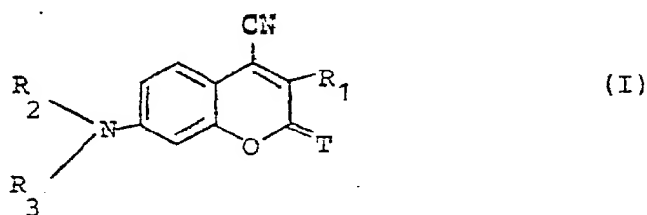
㉔ Erfinder:

Claussen, Uwe, Dr., 5090 Leverkusen, DE; Harnisch, Horst,
Dr., 5203 Much, DE

⑤④ Lichtsammelsysteme und die Verwendung von Cumarinderivaten als Energiewandler in ihnen

Patentansprüche

1. Lichtsammelsystem, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Cumarinderivat der Formel



5 enthält, in der

T O oder NR_4 ,

wobei

10 R_4 für Wasserstoff, gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht;

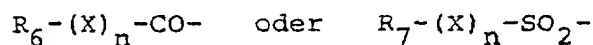
15 R_1 ein über ein C-Atom gebundener carbo- oder heterocyclischer 5- oder 6-gliedriger Ring oder ein über ein N-Atom gebundener 5- oder 6-gliedriger heterocyclischer Ring, der zu einer durch die Coumarin-N-Heterocyclus gelegten Achse rotationsunsymmetrisch ist, wobei die genannten 5- oder 6-gliedrigen Ringe nicht-ionogene Substituenten tragen können und an sie ein gegebenenfalls substituierter Benzol- oder ein gegebenenfalls substituierter Naphthalinring

20 ankondensiert sein kann;

R_2 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl,
wobei die genannten Kohlenwasserstoffreste substitu-
stituiert sein können

bezeichnen,

5 R_3 zusätzlich zu den genannten Definitionen für R_2
noch einen Rest der Formeln



bezeichnet, in denen

10 R_6, R_7 für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen, wobei die genannten Kohlenwasserstoffreste substituiert sein können,

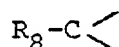
X für NH oder O und

n für 0 oder 1 stehen, oder

15 R_2, R_3 zusammen mit dem N-Atom und gegebenenfalls unter Einschluß weiterer Heteroatome einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, wobei dieser Ring nicht-ionogene Substituenten tragen kann und an ihn ein gegebenenfalls substitu-

ierter Benzol- oder ein gegebenenfalls substituiertes Naphthalinring ankondensiert sein kann, oder

5 R_2, R_3 zusammen einen zweifach ungesättigten Rest der Formel



bilden, in dem

10 R_8 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes Aryl steht.

2. Lichtsammelsystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Cumarinderivat der Formel (I) enthält, bei dem R_1 für einen Pyrazolyl, Imidazolyl, Thiazolyl, Oxazolyl, 1.2.4-Triazolyl, 1.3.4-Oxdi-
15 zolyl, 1.3.4-Thiadiazolyl, Benzimidazolyl, Benzthiazolyl, Benzoxazolyl oder Pyridinyl-Rest stehen, wobei die genannten heterocyclischen Reste substituiert sein können.
3. Lichtsammelsystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Cumarinderivat der Formel (I)
20 enthält, bei dem

R_2 für Wasserstoff und

- 17 -
4

R_3 für einen Rest der Formeln

$R_6-(X)_n-CO-$ oder $R_7-(X)_n-SO_2-$

stehen, wobei

5 R_6, R_7 Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl
bezeichnen und die genannten Kohlen-
wasserstoffreste substituiert sein
können,

X für NH oder O und

10 n für 0 oder 1 stehen.

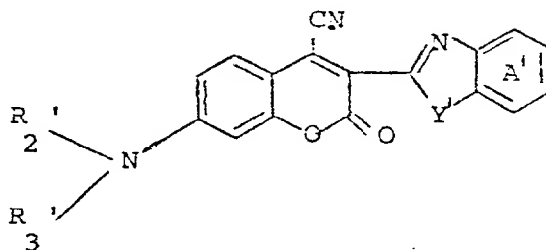
4. Lichtsammelsystem gemäß Anspruch 1, dadurch gekenn-
zeichnet, daß es ein Cumarinderivat der Formel (I)
enthält, bei dem

15 R_2, R_3 zusammen mit dem N-Atom und gegebenen-
falls unter Einschluß weiterer Heteroato-
me einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bil-
den, wobei dieser Ring nicht-ionogene
Substituenten tragen kann und an ihn
20 ein gegebenenfalls substituierter Benzol-
oder ein gegebenenfalls substituierter
Naphthalinring ankondensiert sein kann
und

Le A 19 812

130016/0021

5. Lichtsammelsystem, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Cumarinderivat der Formel



enthält,

5 in der

R_2' Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl und Ethyl,

R_3' C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl und Ethyl, C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl,

10 Y' O, NR_5' oder S bezeichnen, wobei

R_5' C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, oder Phenyl bezeichnet und wobei der Ring

15 A' durch C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, insbesondere Methoxy und Halogen, insbesondere Chlor, substituiert sein kann, bezeichnen.

Le A 19 812

130016/0021

2934541

- 15
6

- 5 6. Lichtsammelsystem, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Cumarinderivat gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 enthält, das in einer 0,05 %igen Lösung, gemessen in einer Schichtdicke von 10 cm einen Anstieg der Transmission von 0 % auf > 90 % bei einer Änderung der Wellenlänge von 25 - 100 nm, vorzugsweise 25 - 45 nm, aufweist.
- 10 7. Verwendung von Cumarinderivaten gemäß den Ansprüchen 1 bis 5 als Energiewandler in Lichtsammelsystemen.

Le A 19 812

130016/0021

BAYER AKTIENGESellschaft
Zentralbereich
Patente Marken und Lizenzen

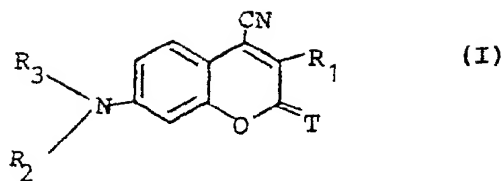
5090 Leverkusen-Bayerwerk
PG/kl-c 24. Aug. 1979

Lichtsammelsysteme und die Verwendung von Cumarinderi-
vaten als Energiewandler in ihnen

Vorrichtungen zum Sammeln diffuser elektromagnetischer
Strahlung durch Ausnützen der Fluoreszenz sind bekannt.
Kernstück der Sammler ist ein gegenüber der Umgebung
optisch dichteres Medium, das fluoreszenzfähige Zen-
5 tren enthält (DE-OS 2 620 115).

Die ökonomische Verwendbarkeit eines Lichtsammelsystems
wird in hohem Maße von der Brauchbarkeit des in ihm
als Lichtwandler eingesetzten Farbstoffs bestimmt.
An die optische Qualität dieses Farbstoffs werden ex-
10 tremen Anforderungen gestellt [Appl. Phys. 14 123 - 139
(1977)]7.

Die Erfindung betrifft neue Lichtsammelsysteme, die
dadurch gekennzeichnet sind, daß sie als Energiewand-
ler ein Cumarinderivat der Formel



enthalten.

In Formel (I) bedeuten:

T O oder NR_4 ,

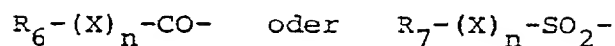
5 wobei

R_4 für Wasserstoff, gegebenenfalls substituier-
tes Alkyl oder gegebenenfalls substituiertes
Aryl steht;

10 R_1 ein über ein C-Atom gebundener carbo- oder hetero-
cyclischer 5- oder 6-gliedriger Ring oder ein über
ein N-Atom gebundener 5- oder 6-gliedriger hetero-
cyclischer Ring, der zu einer durch die Coumarin-N-
Heterocyclus gelegten Achse rotationsunsymmetrisch
ist, wobei die genannten 5- oder 6-gliedrigen Ringe
15 nicht-ionogene Substituenten tragen können und an
sie ein gegebenenfalls substituierter Benzol- oder
ein gegebenenfalls substituierter Naphthalinring
ankondensiert sein kann;

R_2 Wasserstoff, Alkyl, Cycloalkyl, Aralkyl, Aryl,
wobei die genannten Kohlenwasserstoffreste sub-
stituiert sein können;

R_3 zusätzlich zu den genannten Definitionen für R_2
noch einen Rest der Formeln



bezeichnet, in denen

5 R_6, R_7 für Alkyl, Cycloalkyl, Aryl oder Aralkyl stehen, wobei die genannten Kohlenwasserstoffreste substituiert sein können,

X für NH oder O und

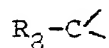
10 n für 0 oder 1 stehen, oder

R_2, R_3 zusammen mit dem N-Atom und gegebenenfalls unter Einschluß weiterer Heteroatome einen 5- oder 6-gliedrigen Ring bilden, wobei dieser Ring nicht-ionogene Substituenten tragen kann und an ihn ein gegebenenfalls substituierter Benzol- oder ein gegebenenfalls substituierter Naphthalinring ankondensiert sein kann, oder

15

R_2, R_3 zusammen einen zweifach ungesättigten Rest der Formel

20



10
- 4 -

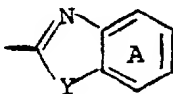
bilden, in dem

R_8 für gegebenenfalls substituiertes Alkyl
oder gegebenenfalls substituiertes Aryl
steht.

- 5 R_1 steht bevorzugt für einen 5- oder 6-gliedrigen
heterocyclischen Ring, der 1, 2 oder 3 Hetero-
atome aus der Reihe N, O, S enthält und an den
ein Benzolring ankondensiert sein kann, wobei
10 sowohl der heterocyclische Ring wie auch der an-
kondensierte Benzolring durch beispielsweise Al-
kyl, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl, Halogen, Alkoxy,
Cyan und Acyl substituiert sein können.

Als Beispiele für R_1 in der Bedeutung eines 5- oder
6-gliedrigen heterocyclischen Ringes an den ein Ben-
15 zolring ankondensiert sein kann, seien genannt:
Pyrazol, Imidazol, Thiazol, Oxazol, 1.2.4-Triazol,
1.3.4-Oxdiazol, 1.3.4-Thiadiazol, Benzimidazol, Benz-
thiazol, Benzoxazol, Pyridin.

20 Besonders bevorzugt steht R_1 für einen heterocycli-
schen Rest der Formel



(II)

Le A 19 812

130016/0021

in der

Y O, NR₅ oder S bezeichnet, wobei
R₅ für Wasserstoff, Alkyl, Aryl, Cycloalkyl oder
Aralkyl steht und

5 der Ring A durch Alkyl, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl,
Sulfoalkyl, Halogen, Alkoxy, Cyan und Acyl substituiert
sein kann.

R₂, R₃ zusammen mit dem N-Atom und gegebenenfalls un-
ter Einschluß weiterer Heteroatome bilden bevorzugt
10 einen solchen 5- oder 6-gliedrigen Ring, der 1 oder 2
weitere Heteroatome aus der Reihe N, O, S enthalten kann
und an den ein Benzolring ankondensiert sein kann, wobei
der Heterocyclus sowohl im heterocyclischen Teil wie
auch der ankondensierte Benzolring durch beispielswei-
15 se Alkyl, Aryl, Aralkyl, Cycloalkyl, Halogen, Alkoxy,
Cyan und Acyl substituiert sein können.

Alkyl (R₄, R₂, R₃, R₁, R₅, R₆, R₇, R₈, Y, Ring A und
als Substituent des durch R₂, R₃ mit dem N-Atom ge-
bildeten Heterocyclus sowie die ankondensierten Ringe)
20 steht bevorzugt für C₁-C₆-Alkyl.

Aryl (R₄, R₂, R₃, R₅, R₆, R₇, R₈, R₁, Y als Substitu-
ent des Ringes A und als Substituent des durch R₂, R₃
mit dem N-Atom gebildeten Heterocyclus sowie der ankon-
densierten Ringe) steht bevorzugt für Phenyl.

5 Cycloalkyl ($R_2, R_3, R_1, R_5, R_6, R_7$, als Substituent des Ringes A und als Substituent des durch R_2, R_3 zusammen mit dem N-Atom gebildeten Heterocyclus sowie der ankondensierten Ringe) steht bevorzugt für C_3-C_7 -Cycloalkyl.

Aralkyl ($R_2, R_3, R_1, R_5, R_6, R_7$ als Substituent des Ringes A oder des durch R_2, R_3 zusammen mit dem N-Atom gebildeten Heterocyclus) steht bevorzugt für Benzyl und Phenethyl.

10 Acyl (R_1, R_4 , als Substituent des Ringes A und als Substituent des durch R_2, R_3 mit dem N-Atom gebildeten heterocyclischen Ringes sowie der ankondensierten Ringe) steht bevorzugt für (C_1-C_6 -Alkyl)-carbonyl, Benzoyl, C_1-C_6 -Alkylsulfonyl und Phenylsulfonyl.

15 Halogen (R_1 , als Substituent des Ringes A und als Substituent des von R_2, R_3 zusammen mit dem N-Atom gebildeten heterocyclischen Ringes sowie der ankondensierten Ringe) steht bevorzugt für Chlor und Brom.

20 Alkoxy (R_1 , als Substituent des Rings A und als Substituent des durch R_2, R_3 mit dem N-Atom gebildeten heterocyclischen Ringes sowie der ankondensierten Ringe) steht bevorzugt für C_1-C_6 -Alkoxy.

Substituiertes Alkyl ($R_2, R_3, R_4, R_6, R_7, R_8$) steht für Alkyl, das beispielsweise durch Halogen wie Chlor

Le A 19 812

130016/0021

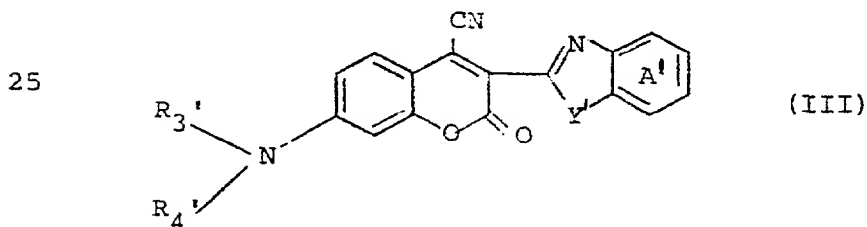
und Brom, Hydroxyl, Cyan, Trifluormethyl, C_1 - C_6 -Alkoxy, C_1 - C_6 -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl, durch C_1 - C_6 -Alkyl und Phenyl mono- und disubstituiertes Carbamoyl, Carbamoyl, Sulfamoyl, durch C_1 - C_6 -Alkyl und Phenyl mono- und disubstituiertes Sulfamoyl und durch C_1 - C_6 -Alkyl und Phenyl mono- oder disubstituiertes Amino, substituiert sein kann.

Substituiertes Aryl ($R_2, R_3, R_4, R_6, R_7, R_8$) substituier-
 10 tes Cycloalkyl (R_2, R_3, R_6, R_7) und substituiertes
 Aralkyl (R_2, R_3, R_6, R_7) steht für Aryl, Cycloalkyl oder Aralkyl, die neben den vorstehend für Alkyl genannten Substituenten beispielsweise noch durch C_1 - C_6 -Alkyl substituiert sein können.

Weitere bevorzugt als Lichtwandler verwendbare Farb-
 15 stoffe sind:

a) Cumarinderivate der Formel (I), bei denen R_2, R_3 zusammen mit dem N-Atom und gegebenenfalls unter Einschluß weiterer Heteroatome einen 5- oder 6-
 20 gliedrigen Ring bilden, wobei dieser Ring nicht-ionogene Substituenten tragen kann und an ihn ein gegebenenfalls substituierter Benzol- oder ein gegebenenfalls substituierter Naphthalinring ankondensiert sein kann.

b) Farbstoffe der Formel



Le A 19 821

130016/0021

in der

R_3' Wasserstoff, C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl
und Ethyl,

5 R_4' C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl und Ethyl,
 C_1 - C_4 -Alkylsulfonyl, Phenylsulfonyl,

Y' O, NR_5' oder S bezeichnen, wobei

R_5' C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, oder
Phenyl bezeichnet und wobei der Ring

10 A' durch C_1 - C_4 -Alkyl, insbesondere Methyl, C_1 - C_4 -
Alkoxy, insbesondere Methoxy und Halogen, ins-
besondere Chlor, substituiert sein kann.

15 Die erfindungsgemäß als Energiewandler in Lichtsam-
melsystemen verwendbaren Verbindungen der Formel (I)
sind bekannt (s. z.B. die deutschen Offenlegungs-
schrift 2 844 299) oder können in Analogie zu literatur-
bekannten Verfahren hergestellt werden.

Die neuen Lichtsammelsysteme, bei denen es sich um

Formkörper geeigneter Geometrie, d.h. optische Systeme handelt, bei denen das Verhältnis von Emissions- zu Absorptionsfläche 1:50 bis 1:2 000 betragen kann, sind geeignet, einfallende diffuse elektromagnetische Strahlung zu absorbieren und sie in einem gegenüber der Umgebung optisch dichterem Medium nahezu verlustlos zu emittieren, wodurch der Hauptteil des Emissionslichtes total reflektiert im Medium verbleibt.

Nur der Anteil des emittierten Lichts, dessen Emissionsbande weitgehend frei von Absorption ist, ist für den erfindungsgemäßen Zweck nutzbar.

Daher ist es zweckmäßig, die Farbstoffe der Formel (I) vor Einsatz in die Lichtsammelsysteme besonders zu reinigen. Insbesondere müssen sie weitgehend frei sein von langwellig absorbierenden Verunreinigungen.

Die Erfindung betrifft demnach bevorzugt Lichtsammelsysteme, die dadurch gekennzeichnet sind, daß sie einen Farbstoff der Formel (I) enthalten, der in einer 0,05 %igen Lösung, beispielsweise in Chloroform, gemessen in einer Schichtdicke von 10 cm, einen Anstieg der Transmission von 0 % auf > 90 % bei einer Änderung der Wellenlänge von 25 - 100 nm, vorzugsweise 25 - 45 nm aufweisen.

Die Reinigung der Farbstoffe kann in günstigen Fällen durch mehrfache sorgfältige Kristallisation erfolgen.

Le A 19 812

130016/0021

5 Zumeist ist eine säulenchromatographische Trennung an festen Träger wie Al_2O_3 oder SiO_2 erforderlich. Besonders schonend erhält man hohe Reinheitsgrade verteilungschromatographisch, z.B. durch Steady-State-(O'Keefe)- oder Gegenstromverteilung nach Craig.

10 Die neuen Lichtsammelsysteme können z.B. in Verbindung mit Solarzellen zur Nutzbarmachung der Sonnenenergie und in Szintillatoren bekannter Art [s. z.B. J.B. Birks: The Theory and Practice of Scintillation Counting (Pergamon Press, London 1964); J. Opt. Am. 39, 912 (1949); J. Appl. Phys. 40, 3544 (1969); Nuclear Instruments a. Methods 87, 111 - 123 (1970); Research Disclosure, S. 43 (1977); DE-OS 2 629 641] Verwendung finden. Darüber hinaus eignen sie sich in Verbindung mit
15 elektronischen Steuerungen als Anzeigevorrichtungen mit sehr geringem Energieverbrauch, und weiterhin eignen sie sich ohne elektronische Bauteile für vielerlei Anzeige-, Hinweis- und Markierungszwecke, z.B. in passiven Anzeigeelementen, Hinweis- und Verkehrszeichen wie
20 Ampeln.

Die erfindungsgemäßen Lichtsammelsysteme enthalten den Farbstoff in einer Flüssigkeit oder einem Festkörper gelöst, wobei je nach Einsatzgebiet des Lichtsammelsystems, verschiedenste geometrische Formen in Frage
25 kommen. Geeignete feste Medien wie sie z.B. zum Sammeln von Licht in Verbindung mit Solarzellen und in passiven Anzeigeelementen eingesetzt werden sind z.B. lichtdurchlässige, optisch verwendbare Kunststoffe wie

Homo- und Copolymerisate der Acrylsäure(derivate) oder Polycarbonate. Des weiteren können die Lichtsammelsysteme den Farbstoff auch in einer Flüssigkeit - z.B. Alkohol, Keton, Halogenkohlenwasserstoff, Ether -
5 gelöst enthalten. Gut geeignete Lösungsmittel sind z.B. Ethanol, Propanol, Methyl-ethyl-keton, Aceton, Cyclohexanon, Chloroform, Perchlorethylen, Glykolmonomethylether.

Die Verwendung der Farbstoffe der Formel (I) in Fest-
10 stoffen ist bevorzugt.

Die erfindungsgemäße Verwendung der Farbstoffe der Formel (I) ist in hohem Maße vorteilhaft, da sie neben einer guten Quantenausbeute und einem hohen Verstärkungsfaktor ausgezeichnete Lichtechtheit aufwei-
15 sen und damit eine ökonomische Verwendbarkeit der neuen Lichtsammelsysteme gewährleisten.

Es muß als überraschend bezeichnet werden, daß die Farbstoffe der Formel (I) sich zur vorteilhaften Verwendung in Lichtsammelsystemen eignen, da zahlrei-
20 che stark fluoreszierende Farbstoffe wie z.B. Rhodamin G nicht brauchbar sind. Ebenso sind die schon sehr weitgehenden Forderungen, die an die optische Qualität von Laserfarbstoffen gestellt werden, in vielen Fällen nicht ausreichend, um die Verwendung
25 dieser Farbstoffe in Lichtsammelsystemen zu empfehlen.

Le A 19 812

130016/0021

Beispiel 1

4g 3-(6-Methyl-benzoxazolyl)-4-cyan-7-diethyl-amino-cumarin werden in 60 ml Chloroform gelöst und an 800 g Kieselgel (Merck) chromatographiert.

- 5 Elutionsmittel ist Essigester/Methanol 3:1. Man erhält 3,2 g Produkt, das aus n-Butanol umkristallisiert wird.

Fp: 213°C.

- 10 500 mg der Verbindung werden in 1 l Chloroform gelöst und in einer Schichtdicke von 10 cm die Transmission T gemessen. Die Durchlässigkeit beträgt 0 % bei 595 nm und bei 625 nm 94 %. Die Fluoreszenzquantenausbeute Φ beträgt 0,70, der Stokes-Shift Δ 69 nm und der Anteil der nutzbaren
- 15 Fluoreszenz 65 %. Unter dem "Anteil der nutzbaren Fluoreszenz" versteht man den Prozentanteil des ursprünglich ermittelten Fluoreszenzlichtes, der nicht durch Reabsorption verlorengeht.

Le A 19 812

130016/0021

19 - 18 -

Beispiel Nr.	R ₂	R ₃	R ₁	Φ Fe	Δ [nm]	T [%]	Anteil der nutzbaren Fluoreszenz [%] Fp
2	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		0,81	52	92	57
3	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		0,51	79	85	72
4	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		0,61	51	92	64
5	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅		0,78	68	92	61
6				0,95	100	82	80
7				0,52	88	94	69
8				0,97	102	94	79
<hr/>							
RHODAMIN B				0,61	20	98	24